

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-336082

(43)Date of publication of application : 05.12.2000

(51)Int.Cl.

C07D305/06

(21)Application number : 11-149595

(71)Applicant : UBE IND LTD

(22)Date of filing : 28.05.1999

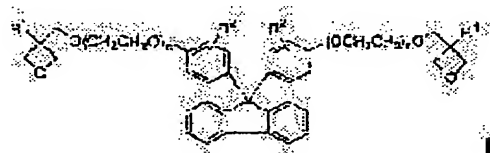
(72)Inventor : KASHIMA MIKITO
NODA YUMITATSU
HOSHINO HARUTOSHI
MACHIDA RIIICHI

(54) FLUORENE DERIVATIVE HAVING OXETANE RING

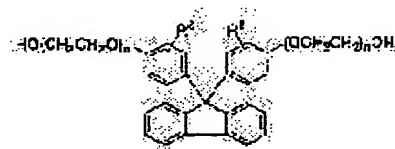
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a new compound producible from a readily available raw material, capable of carrying out cationic polymerization, excellent in heat resistance, mechanical and optical characteristics, adhesion, etc., useful for producing a photo-setting or a thermosetting resin utilized as molded products, coating materials, insulating materials, photomolding materials, etc.

SOLUTION: This compound is represented by formula I (R1 and R2 are each H or a 1-6C alkyl; and (n) is 0-10), e.g. 9,9-bis[2-methyl-4-[2-(3-oxetanyl)]butoxyphenyl]fluorene. The compound represented by formula I is obtained by converting a fluorene compound represented by formula II into an alkali metal alcoholate and reacting the produced alkali metal alcoholate with sulfonic esters of 3-hydroxymethyloxetanes represented by formula III (R3 is a 1-6C alkyl or a 6-12C aryl), preferably at 50-120° C. The compound represented by formula III is preferably used in an amount of 2.0-3.0 mol based on 1 mol of the fluorene compound represented by formula II.



I



II



III

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

04.02.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-336082
(P2000-336082A)

(43) 公開日 平成12年12月5日 (2000.12.5)

(51) IntCl.⁷
C 0 7 D 305/06

識別記号

F I
C 0 7 D 305/06

データベース(参考)
4 C 0 4 8

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-149595

(22) 出願日 平成11年5月28日 (1999.5.28)

(71) 出願人 000000206
宇部興産株式会社
山口県宇部市西本町1丁目12番32号
(72) 発明者 加島 幹人
千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興
産株式会社高分子研究所内
(72) 発明者 野田 結実樹
千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興
産株式会社高分子研究所内
(72) 発明者 星野 治利
千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興
産株式会社高分子研究所内

最終頁に続く

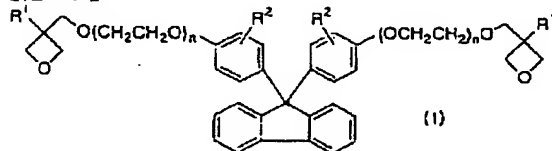
(54) 【発明の名称】 オキセタン環を有するフルオレン誘導体

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、容易に入手可能な原料から製造できる、新規なオキセタン化合物を提供することを課題とする。

【解決手段】 本発明の課題は、一般式(1)で表されるオキセタン環を有するフルオレン誘導体により解決される。

【化12】



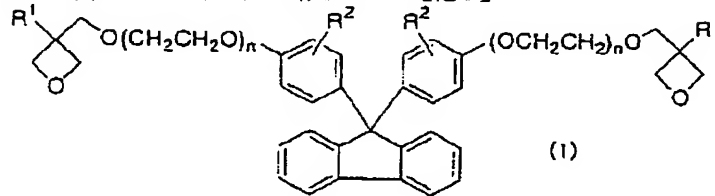
(式中、 R^1 、 R^2 は、水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を示し、 n は0～10の整数を示す。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)で表されるオキセタン環を*

* 有するフルオレン誘導体。

【化1】



(1)

(式中、 R^1 、 R^2 は、水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を示し、 n は0～10の整数を示す。)

【請求項2】 R^1 がメチル基又はエチル基である、請求項1記載のオキセタン環を有するフルオレン誘導体。

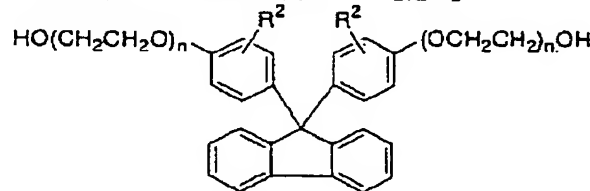
【請求項3】 R^2 が水素原子又はメチル基である、請求項1又は2記載のオキセタン環を有するフルオレン誘導体※

※ 導体。

10 【請求項4】 $n=0$ 又は1である、請求項1、2、又は3記載のオキセタン環を有するフルオレン誘導体。

【請求項5】 一般式(2)で表されるフルオレン化合物をアルカリ金属アルコラート化し、

【化2】

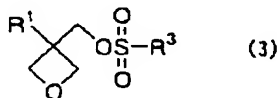


(2)

(式中、 R^2 は水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を示し、 n は0～10の整数を示す。)

生成したアルカリ金属アルコラートを、一般式(3)で表される3-ヒドロキシメチルオキセタン類のスルホン酸エステルと反応させることを特徴とする、請求項1記載のオキセタン環を有するフルオレン誘導体の製造法。

【化3】



(3)

(式中、 R^1 は水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を示し、 R^3 は炭素数1～6のアルキル基又は炭素数6～12のアリール基を示す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、カチオン重合が可能な、オキセタン環を有する新規なフルオレン誘導体に関する。オキセタン化合物はカチオン重合が可能なモノマーであり、オキセタン化合物から誘導される光硬化性又は熱硬化性樹脂は、耐熱性、機械特性、光学特性、密着性などに優れ、成型品、コート材、絶縁材、光造型用材料などに利用される。

【0002】

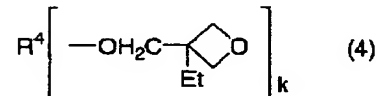
【従来の技術】オキセタン化合物は、カチオン重合が可能なモノマーとして、近年注目を集めている化合物であり、多くの単官能性及び多官能性オキセタン化合物が報告されている。

【0003】例えば、(a) Pure Appl. Chem., A30(2&3), pp. 189 (1993)

には、多くのオキセタン化合物の合成法が記載されている。

【0004】(b) DE 1021858号明細書には、一般式(4)で表されるオキセタン化合物が記載されている。

【化4】



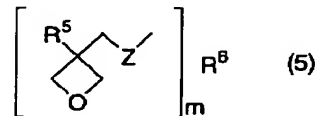
(4)

30

(式中、 R^4 は、アルキル基、アリール基、アラルキル基、シクロアルキル基、又は2以上の原子価を有する芳香族残基で、 k は1又は2である。)

【0005】(c) 特開平6-16804号公報には、一般式(5)で表されるオキセタン化合物が記載されている。

【化5】



(5)

(式中、 R^5 は、水素原子、フッ素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のフルオロアルキル基、アリール基、アリール基、フリル基、又はチエニル基である。 R^6 は、鎖状もしくは分枝状ポリ(アルキレンオキシ)基、キシリレン基、シロキサン結合、及びエステル結合から選ばれる多価基である。 Z は酸素原子又は硫黄原子であり、 m は2～4の整数である。)

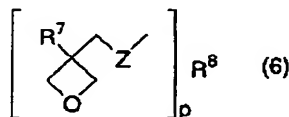
【0006】(d) 特開平8-245783号公報には、2, 2'-ビトリレンジル骨格を有する二官能性

50

オキセタンを初めとする数多くのオキセタン化合物が記載されている。

【0007】(e) 特開平9-309950号公報、特開平10-212343号公報には、一般式(6)で表されるオキセタン化合物が記載されている。

【化6】



(式中、 R^7 は、水素原子、フッ素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のフルオロアルキル基、アaryl基、アラルキル基、アリール基、フリル基、又はチエニル基である。 R^8 は水素原子又は1~4価の有機基であり、 p の値に対応する価数を有する。また、 Z は酸素原子又は硫黄原子であり、 p は1~4の整数であ

＊る。)

【0008】しかしながら、いずれの公知文献にも本発明のオキセタン化合物(オキセタン環を有するフルオレン誘導体)は記載されておらず、その具体的な合成例も記載されていない。

【0009】

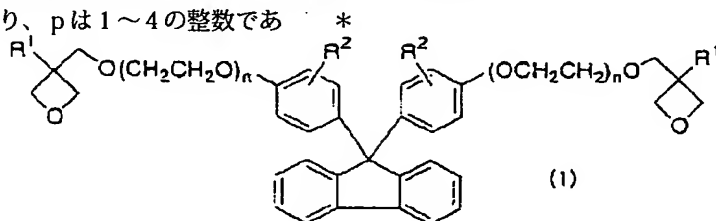
【発明が解決しようとする課題】本発明は、容易に入手可能な原料から製造できる、新規なオキセタン化合物を提供することを課題とする。

10 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の課題は、一般式(1)で表されるオキセタン環を有するフルオレン誘導体により解決される。

【0011】

【化7】



(式中、 R^1 、 R^2 は、水素原子又は炭素数1~6のアルキル基を示し、 n は0~10の整数を示す。)

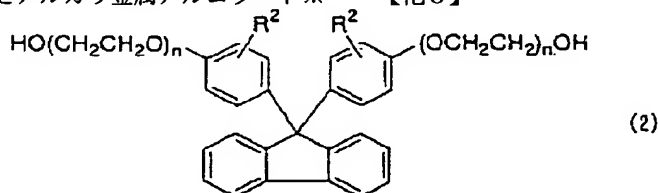
【0012】

【発明の実施の形態】前記一般式(1)で表されるオキセタン環を有するフルオレン誘導体は、一般式(2)で表されるフルオレン化合物をアルカリ金属アルコラート※

※化し、次いで、生成したアルカリ金属アルコラートを、一般式(3)で表される3-ヒドロキシメチルオキセタン類のスルホン酸エステルと反応させることによって製造することができる。

【0013】

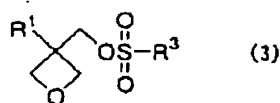
【化8】



(式中、 R^2 は水素原子又は炭素数1~6のアルキル基を示し、 n は0~10の整数を示す。)

【0014】

【化9】



(式中、 R^1 は水素原子又は炭素数1~6のアルキル基を示し、 R^3 は炭素数1~6のアルキル基又は炭素数6~12のアリール基を示す。)

【0015】前記一般式(2)で表されるフルオレン化合物としては、 R^2 が水素原子又は炭素数1~6のアルキル基(メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基等)で、 n が0~10の整数であるものが挙げられる。本発明では、 R^2 が水素原子又はメチル基で、 n

=0又は1であるフルオレン化合物が好ましいが、中でも、 R^2 が水素原子で $n=0$ 又は1であるフルオレン化合物や、 R^2 がメチル基で $n=0$ であるフルオレン化合物が特に好ましい。

40 【0016】このようなフルオレン化合物として、具体的には、例えば、 $n=0$ のものとして、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9,9-ビス(2-メチル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレンなど、 $n=1$ のものとして、9,9-ビス[4-(2-ヒドロキシエチル)オキシフェニル]フルオレンなどが挙げられる。

【0017】これらフルオレン化合物は、例えば、9-フルオレノンと対応するフェノール化合物を縮合させることによって得ることができる。

50 【0018】前記一般式(2)で表されるフルオレン化合物のアルカリ金属アルコラート化は、該フルオレン化

合物を、例えば、溶媒中で、アルカリ金属、アルカリ金属水素化物、又は苛性アルカリと反応させて、そのアルカリ金属アルコラートを生成させることにより行われる。このときの反応温度は、アルカリ金属又はアルカリ金属水素化物を使用する場合は0～80℃が好ましく、苛性アルカリを使用する場合は30～130℃が好ましい。また、反応圧力は特に制限されず、常圧、加圧、減圧のいずれでもよい。反応雰囲気も特に制限されない。

【0019】前記のアルカリ金属としては金属ナトリウムが好ましく、アルカリ金属水素化物としては水酸化ナトリウムが好ましく、苛性アルカリとしては水酸化ナトリウムや水酸化カリウム（特に粉末状の水酸化ナトリウムや水酸化カリウム）が好ましい。なお、アルカリ金属、アルカリ金属水素化物、又は苛性アルカリは、前記一般式（2）で表されるフルオレン化合物1モルに対して1.5～4.0モル、特に2.0～3.0モル使用されることが好ましい。

【0020】前記溶媒としては、芳香族炭化水素（トルエン、キシレン等）、エーテル（テトラヒドロフラン、ジブチルエーテル等）、非プロトン性極性溶媒（ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等）などが好適に挙げられる。これら溶媒は単独又は複数で使用されるが、その使用量はフルオレン化合物1モルに対して300～3000ml、特に500～2000ml程度であることが好ましい。なお、苛性アルカリを使用する場合は、苛性アルカリが溶解する範囲で溶媒に水を添加することが好ましい。

【0021】アルカリ金属アルコラート化によって生成したアルカリ金属アルコラートと、前記一般式（3）で表される3-ヒドロキシメチルオキシセタン類のスルホン酸エステルとの反応は、例えば、前記のアルカリ金属アルコラート化の反応液（生成したアルカリ金属アルコラートを含有する）に、前記一般式（3）で表される3-ヒドロキシメチルオキシセタン類のスルホン酸エステルを加えて反応させることによって行われる。

【0022】前記一般式（3）で表される3-ヒドロキシメチルオキシセタン類のスルホン酸エステルとしては、 R^1 が水素原子又は炭素数1～6のアルキル基（メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基等）であるもの、即ち、 R^1 が水素原子である3-ヒドロキシメチルオキシセタンのスルホン酸エステル、 R^1 が炭素数1～6のアルキル基である3-アルキル-3-ヒドロキシメチルオキシセタンのスルホン酸エステルが挙げられる。本発明では、中でも、 R^1 がメチル基又はエチル基である3-ヒドロキシメチルオキシセタン類のスルホン酸エステル、即ち、3-メチル-3-ヒドロキシメチルオキシセタンのスルホン酸エステルや、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキシセタンのスルホン酸エステルが好ましい。

【0023】これらスルホン酸エステルにおいて、 R^3

としては、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数6～12のアリール基が挙げられる。このアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基などが挙げられ、このアリール基としては、フェニル基、トリル基（*p*-トリル基等）、キシリル基（2, 5-ジメチルフェニル基等）などが挙げられる。

【0024】3-ヒドロキシメチルオキシセタン類のスルホン酸エステルとして、具体的には、例えば、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキシセタンの

-トルエン

スルホン酸エステル、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキシセタンのメタンスルホン酸エステルなどが挙げられる。これらスルホン酸エステルは、例えば、3-アルキル-3-ヒドロキシメチルオキシセタン（但し、アルキル基は前記 R^1 におけると同様）又は3-ヒドロキシメチルオキシセタンと対応するスルホン酸クロリドとを塩基存在下で反応させることによって得ることができる。なお、3-アルキル-3-ヒドロキシメチルオキシセタンや3-ヒドロキシメチルオキシセタンは、特開平11-12261号公報記載の方法により得ることができる。

【0025】前記の反応において、前記一般式（3）で表される3-ヒドロキシメチルオキシセタン類のスルホン酸エステルは、フルオレン化合物1モルに対して1.8～4.0モル、特に2.0～3.0モル使用されることが好ましい。また、反応温度は30～150℃、特に50～120℃であることが好ましい。反応圧力は特に制限されず、常圧、加圧、減圧のいずれでもよい。反応雰囲気も特に制限されない。反応時間は反応温度にもよるが、2～8時間程度で充分である。

【0026】反応終了後、反応液を室温まで冷却して副生物（塩類）を濾別し、次いで得られる濾液を水洗して乾燥することにより、一般式（1）で表されるオキシセタン環を有するフルオレン誘導体を得ることができる。このフルオレン誘導体は、FD-MS、 $^1\text{H-NMR}$ などによって確認できる新規な化合物である。

【0027】本発明では、一般式（1）で表されるオキシセタン環を有するフルオレン誘導体のうち、 R^1 がメチル基又はエチル基であるものが好ましい。そして、 R^1 がメチル基又はエチル基であるものの中では、 R^2 が水素原子又はメチル基で $n=0$ 又は1であるものが好ましく、更には、 R^2 が水素原子で $n=0$ 又は1であるもの、 R^2 がメチル基で $n=0$ であるフルオレン化合物が特に好ましい。

【0028】一般式（1）で表されるオキシセタン環を有するフルオレン誘導体としては、例えば、9, 9-ビス〔2-メチル-4-〔2-（3-オキシセタニル）〕ブトキシフェニル〕フルオレン、9, 9-ビス〔4-〔2-〔2-（3-オキシセタニル）〕ブトキシ〕エトキシフェニル〕フルオレンなどが挙げられる。

【0029】なお、前記のアルカリ金属アルコラート化において苛性アルカリを使用する場合、相関移動触媒を

存在させることにより、一般式(2)で表されるフルオレン化合物のアルカリ金属アルコラート化に引き続いて、そのアルカリ金属アルコラートと一般式(3)で表される3-ヒドロキシメチルオキシセタン類のスルホン酸エステルとの反応も同時に行うことができる。この場合、例えば、フルオレン化合物、溶媒、3-ヒドロキシメチルオキシセタンのスルホン酸エステル、及び相関移動触媒の混合液に、苛性アルカリを添加することにより行うことができる。

【0030】このとき、反応温度は30~130℃、特に50~120℃であることが好ましいが、その他の反応条件は前記と同様である。反応終了後、生成物は前記と同様に分離される。なお、相関移動触媒としては、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩などが、フルオレン化合物1モルに対して0.05~0.5モル程度、単独又は複数で使用される。4級アンモニウム塩としては、例えば、テトラエチルアンモニウムブロミド等のテトラアルキルアンモニウムハライドや、ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド等のアラキルトリアルキルアンモニウムハライドが挙げられ、4級ホスホニウム塩としては、テトラフェニルホスホニウムブロミド等のテトラアリールホスホニウムハライドなどが挙げられる。

【0031】一般式(1)で表されるオキシセタン環を有するフルオレン誘導体はカチオン重合が可能であり、例えば、特開平7-53711号公報記載の方法などにより、公知のオキシセタン化合物と同様に重合させることができる。そして、このフルオレン誘導体から誘導される光硬化性又は熱硬化性樹脂は、成型品、コート材、絶縁材、光造型用材料などに利用することが可能である。

【0032】

【実施例】以下に、実施例を用いて本発明を具体的に説明する。

実施例1

滴下ロート、攪拌装置、及び冷却管を備えた内容積200mlのフラスコに、9,9-ビス(2-メチル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン18.9g(0.05mmol)、93重量%水酸化ナトリウム5.16g(0.12mmol)、ジメチルスルホキシド30ml、及び水2mlを入れて、100℃のオイルバス中で1.5時間攪拌した。

【0033】次いで、得られた反応液(黄褐色の均一溶液)に、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキシセタンのp-トルエンスルホン酸エステル32.40g(0.12mmol)をジメチルスルホキシド20mlに溶解した液を、攪拌下、滴下ロートにより10分間で滴下した。その後、バス温を110℃に昇温して4時間攪拌した。

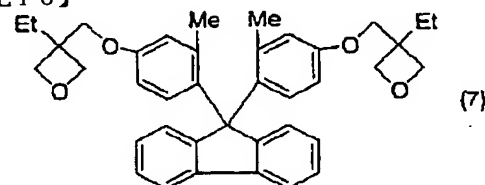
【0034】攪拌終了後、室温まで冷却した反応液を水150mlとトルエン150mlを用いて分液ロートに移し、その混合物を水層と有機層に分離した。水層はト

ルエン50mlで抽出し、その抽出液を先に分離した有機層と合せた。この有機層混合物を20重量%の苛性ソーダ水溶液200mlで洗浄し、更に水200mlで2回洗浄し、活性炭で脱色した後、溶媒を留去して白色固体28.3gを得た。

【0035】この物質を液体クロマトグラフィーにより分析したところ、主成分の純度は92.9%で、他に9,9-ビス(2-メチル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレンのモノオキシセタンエーテル化物が1.3%存在していた。この主成分はFD-MS及び¹H-NMRより、次式(7)で表される化合物、9,9-ビス{2-メチル-4-[2-(3-オキシセタニル)]ブトキシフェニル}フルオレンと同定された。分析結果を以下に示す。

【0036】

【化10】



【0037】FD-MS:分子量 573

¹H-NMR(CDCl₃, Me₄Si): δ 0.90(t, J=7.5Hz, 6H)、1.88(q, J=7.5Hz, 4H)、2.12(s, 6H)、4.03(s, 4H)、4.45(d, J=6Hz, 4H)、4.55(d, J=6Hz, 4H)、6.68(d, J=8.7Hz, 2H)、6.9-7.0(m, 4H z)、7.15-7.4(m, 8H)

【0038】実施例2

実施例1と同様のフラスコに、9,9-ビス[4-(2-ヒドロキシエチル)オキシフェニル]フルオレン21.90g(0.05mmol)、93重量%水酸化ナトリウム5.16g(0.12mmol)、ジメチルスルホキシド50ml、及び水2mlを入れて、90℃のオイルバス中で1時間攪拌した。

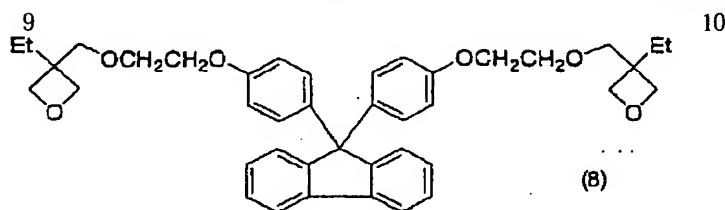
【0039】攪拌終了後、実施例1と同様の操作を行って、白色固体31.2gを得た。この物質を液体クロマトグラフィーにより分析したところ、主成分の純度は91.8%で、他に9,9-ビス[4-(2-ヒドロキシエチル)オキシフェニル]フルオレンのモノオキシセタンエーテル化物が2.7%存在していた。この主成分はFD-MS及び¹H-NMRより、次式(8)で表される化合物、9,9-ビス[4-[2-[2-(3-オキシセタニル)]ブトキシ]エトキシフェニル]フルオレンと同定された。分析結果を以下に示す。

【0040】

【化11】

(6)

特開2000-336082



【0041】FD-MS:分子量 634

¹H-NMR (CDCl₃, Me₄Si): δ 0.88 (t, J=7.5 Hz, 6H), 1.75 (q, J=7.5 Hz, 4H), 3.66 (s, 4H), 3.78 (t, J=4 Hz, 4H), 4.08 (t, J=4 Hz, 4H), 4.37 (d, J=6 Hz, 4H), 4.44 (d, J=6 Hz, 4H), 6.77 (d, J=8.8 Hz, 4H), 7.10 (d, J=8.8 Hz, 4H), 7.2-7.4 (m, 8H)

* 【0042】

【発明の効果】本発明により、容易に入手可能な原料から製造できる、新規なオキセタン化合物を提供することができる。このようなオキセタン化合物はカチオン重合が可能であり、公知のオキセタン化合物と同様に重合させることができる。そして、このフルオレン誘導体から誘導される光硬化性又は熱硬化性樹脂は、成型品、コート材、絶縁材、光造型用材料などに利用することが可能なものである。

フロントページの続き

(72)発明者 町田 利一

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興
産株式会社高分子研究所内

Fターム(参考) 4C048 TT03 UU05 XX02 XX04